Die Messung der Dipolmomente von Chlormonoxyd und Chlordioxyd

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Dietrich Sundhoff

aus Dortmund-Wambel

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1934
Tag der Promotion: 10. Mai 1935

Günthers Buchdruckerei, Saalfeld Ostpr.

241

Referenten: Prof. Dr. M. Bodenstein
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt

I. Einleitung

II. Meßmethode und Apparatur
1) Messung der Dielektrizitätskonstante DK
2) Dichtebestimmung

III. Messungen
1) Herstellung der Substanzen und Lösungen
2) DK- und Dichte-Bestimmungen

IV. Fehlerdiskussion und Endergebnis

I. Einleitung.

Die Chloroxyde sind in den letzten Jahren hinsichtlich ihres thermischen (1, 2, 3, 4) und photochemischen (5, 6, 7, 8, 9) Verhaltens der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Auf Grund dieser Untersuchungen konnte für das Chlordioxyd eine gewinkelte Struktur als wahrscheinlich angenommen werden, während für das Chlormonoxyd folgt, daß es nicht spitzwinklich ist, vielmehr gestreckt oder auch stumpfwinklich sein kann.

Die Bestimmung der Dipolmomente sollte nun einen weiteren Anhaltspunkt dafür liefern, welche Struktur diesen Oxyden zukommt. Es lagen zwar auch Messungen der Ultraviolettabsorption von Chlordioxyd (7,10) und Chlormonoxyd (6,11) vor, doch zeigt nur das Chlordioxydspektrum Feinstruktur, die aber noch nicht analysiert werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit werden nun die Messungen der Dipolmomente beschrieben [1]).

II. Messmethode und Apperatur.

1. Messung der Dielektrizitätskonstante.

Die Bestimmung der Dipolmomente erfolgte durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation. Da die zu untersuchenden Gase einen relativ hohen Siedepunkt haben (Sdp.$_{760}$ für ClO_2 = 11° C, Sdp.$_{760}$ für Cl_2O = 3.8° C) und bereits wenig über Zimmertemperatur sich recht merklich zersetzen, wäre der Temperaturbereich, in dem man die Molekularpolarisation im Gas-

[1]) Während der Durchführung dieser Arbeit erschienen Veröffentlichungen von C. R. Bailey und A. B. D. Cassie, die das Ultrarotspektrum der beiden Oxyde behandeln, worauf am Schluß noch eingegangen wird.

zustand bestimmen könnte, sehr klein. Aus diesem Grunde wurden die Gase in verdünnter Lösung untersucht, wobei der Temperaturbereich nach unten nur durch den Schmelzpunkt des Lösungsmittels begrenzt ist. Nach der Debye'schen Theorie (12) gilt für die Molekularpolarisation eines Stoffes im Gaszustand oder für den gelösten Stoff in einer verdünnten Lösung

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\mu}{3} N\alpha + \frac{4\mu}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} = (P\,el. + P\,at.) + P\,or. \quad (1)$$

Es bedeuten P die Molekularpolarisation, ε die Dielektrizitätskonstante, M das Molekulargewicht, d die Dichte, N die Loschmidt'sche Zahl, α die Polarisierbarkeit des Moleküls und das Dipolmoment. Da α weitgehend temperaturunabhängig ist, läßt sich die Gleichung auch schreiben in der Form

$$P = A + \frac{B}{T}$$

worin A die Molekularrefraktion + Atompolarisation und B/T die Orientierungspolarisation bedeuten. Trägt man P gegen 1/T auf, so kann man aus der Neigung der Geraden das Moment

$$= 0{,}01273.10^{-18}.\sqrt{B}$$

berechnen.

Bei Anwendung von Gleichung (1) auf verdünnte Lösungen der Gase in einem dipolfreien Lösungsmittel ist noch zu berücksichtigen, daß die Molekularpolarisation eine additive Größe ist. Für die Polarisation der Lösung gilt also

$$P_{12} = \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \cdot \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d_{12}} = f_1 P_1 + f_2 P_2 \quad (2)$$

und

$$P_2 = \frac{P_{12} - f_1 P_1}{f_2} \quad (3)$$

wobei $P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1}$ (3a) ist

f bedeutet den Molenbruch. Der Index 1 bezieht sich auf das dipolfreie Lösungsmittel, der Index 2 auf den gelösten Stoff und der Index 12 auf die Lösung.

Wie weit sich das Dipolmoment eines Stoffes in verdünnter Lösung von dem des reinen Gases unterscheidet, ist von verschiedenen Autoren untersucht worden (z. B. 13). Da die auf beiderlei Weise gefundenen Dipolmomente meist nur wenig voneinander verschieden sind, kann man im allgemeinen aus der Messung in verdünnter Lösung unmittelbar auf den Gaszustand schließen. Dann gibt es aber noch verschiedene Möglichkeiten, aus der Molekularpolarisation (P_{12}) der Lösung die des gelösten Stoffes (P_2) zu berechnen, unter denen das Verfahren von G. Hedestrand (14) die sichersten Resultate zu ergeben scheint. Einzelheiten hierüber siehe Seite 13.

Als dipolfreies Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff verwandt, weil die anderen meist benutzten Lösungsmittel, wie Hexan und Benzol, von den Chloroxyden angegriffen werden. Wegen des relativ hohen Schmelzpunktes von Tetrachlorkohlenstoff (Smp. = —22.95° C) konnte nur innerhalb des geringen Temperaturbereichs von ca. —20 bis +20° C gemessen werden.

Wie unten gezeigt wird, mußte die Dielektrizitätskonstante DK der Lösung auf $^1/_{100}$% genau gemessen werden, um das Dipolmoment mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten berechnen zu können.

Als Methode zur DK-Messung kam die vielfach erprobte Ueberlagerungsmethode in Betracht (s. z. B. 15, 16, 17). Das Prinzip der Messung besteht darin, daß zwei hochfrequente Schwingungskreise I und II (Fig. 1)

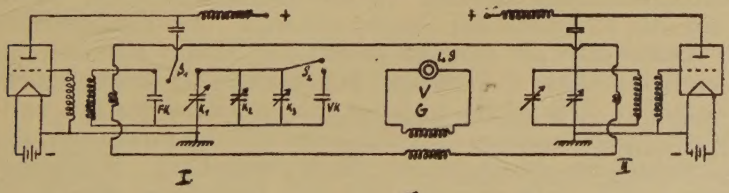

Fig. 1

in einem mit ihnen lose gekoppelten aperiodischen Kreis eine Schwebung ν_1 erzeugen. Die Schwebung wird gleichgerichtet, verstärkt und mit der Frequenz a^1 einer Stimmgabel subjektiv verglichen. Solange ν_1 von a^1 verschieden ist, tritt eine akustische Schwebung auf, die durch Aenderung der Meßkondensatoren K_1 und K_2 zum Verschwinden gebracht wird. In den Versuchskondensator VK wird die zu untersuchende Lösung gefüllt. Die dabei auftretende Kapazitätsänderung von VK wird durch Variation von K_1 und K_2, bis ν_1 wieder gleich der Stimmgabelfrequenz geworden ist, kompensiert.

Vor der Untersuchung der eigentlichen Lösung mußte die DK des Lösungsmittels selbst bestimmt werden; dabei ist der Kapazitätsunterschied zwischen dem leeren und dem mit Lösungsmittel gefüllten VK sehr viel größer (ca. 100 mal) als der zwischen dem mit Lösungsmittel und dem mit der Lösung gefüllten. Nach den Angaben von E. Bretscher (16) wurden deshalb zwei Meßkondensatoren verwendet, von denen K_1 zur Kompensation der Kapazitätsänderung von Luft auf Lösungsmittel, K_2 von Lösungsmittel auf Lösung diente.

Die Kopplung der beiden Schwingungskreise muß sehr lose sein, da sonst die Frequenz des einen Schwingungskreises nicht mehr unabhängig von der des anderen ist. Um die durch Temperaturschwankungen bedingte Inkonstanz der Sender zu vermeiden (18, 19, 20), wurde die Zimmertemperatur durch elektrische Heizung mit Ventilator und Thermoregulator auf $\pm 1/10^0$ konstant gehalten. Nachdem die Sender 1 bis 2 Stunden in Betrieb waren, betrug die Frequenzänderung der Schwebung im Verlaufe von 6 Stunden nur noch 3 bis 4 Hertz. Als Senderöhren wurden Telefunken RE 134 benutzt, die mit 3.3 V Heiz- und 70 V Anoden-Spannung betrieben wurden. Als Anodenbatterien dienten Bleiakkumulatoren, von deren Güte die Konstanz der Sender abhängt. Als Gleichrichter G diente eine als Audion geschaltete Röhre RE 084, als Verstärker V ein zweistufiger Niederfrequenz-Widerstandsverstärker. Der ganze Apparat war in einem großen, vollständig geschlossenen und geerdeten Aluminiumkasten, der als elektrische Abschirmung diente, eingebaut. Außerdem befand sich jeder Sender und der Verstärker einzeln in einem besonderen Kasten. Um Erschütterungen der elek-

trischen Schaltteile zu vermeiden, wurde das Ganze sehr stabil gebaut. Die Frequenz der Sender betrug 558 kHz.

K_1 und K_2 waren Präzisionsmeßkondensatoren von der Firma Selinger-Berlin. K_2 hatte eine veränderliche Kapazität von 22 $\mu\mu$F und konnte auf $\pm$ 0.006 $\mu\mu$F abgelesen werden. Die Eichung der Meßkondensatoren mußte bei derselben Frequenz vorgenommen werden, um den Einfluß einer etwaigen Frequenzabhängigkeit der Kapazität auszuschalten. Da es sich nur um relative Messungen handelte, wurde K_2 mit Hilfe eines kleinen Festkondensators mit einer Kapazität von ca. 0.4 $\mu\mu$F, der anstelle von VK eingeschaltet war, in willkürlichen Einheiten stufenweise geeicht. Mit diesem Kondensator K_2 wurde der große Meßkondensator K_1 geeicht, dessen veränderliche Kapazität von 500 $\mu\mu$F auf $\pm$ 0.012 $\mu\mu$F eingestellt werden konnte. Um die Konstanz der Sender zu prüfen, konnte anstelle der variablen Meßkondensatoren ein Präzisions-Luftkondensator FK mit einer Festkapazität von 630 $\mu\mu$F in Schwingungskreis des Senders I eingeschaltet werden. K_3 war ein veränderlicher, kleiner Zylinderkondensator, der dazu diente, einen gewünschten Bereich auf M_1 und M_2 einzustellen. Die Kondensatoren im Schwingungskreis II waren ein großer Präzisionsdrehkondensator und ein kleiner Zylinderkondensator, der zur Feineinstellung diente. Die beiden Schalter S_1 und S_2 waren einfache Drehschalter, durch deren Betätigung die Frequenz sich nicht verändern durfte. Jeder der Kondensatoren war für sich abgeschirmt und wurde zusammen mit den Schaltern von außen betätigt.

Versuchskondensator VK, der mit einigen Abänderungen einem Kondensator von C. P. Smyth und S. O. Morgan (21) nachgebildet war, mußte folgende Bedingungen erfüllen.

1. Aus apparativen Gründen war es wünschenswert, die Kapazität nicht kleiner als 100 $\mu\mu$F zu wählen.

2. Bei Temperaturänderungen darf die Kapazität keine „Hysterese" zeigen, d. h. bei Zurückgehen auf die Ausgangstemperatur muß auch die Kapazität ihren alten Wert wieder annehmen.

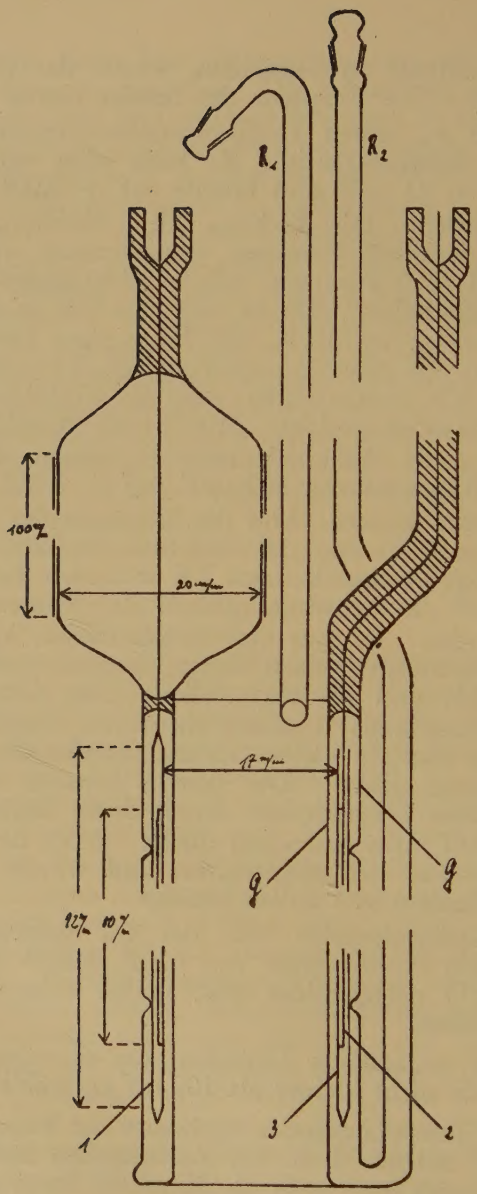

Fig. 2

3. Durch eine passende Form des Kondensators muß man erreichen, daß seine Kapazität unabhängig vom Niveau der zu untersuchenden Flüssigkeit ist.

4. Kondensator — und Zuführungskapazität mußten sorgfältig gegen elektrische Störungen abgeschirmt werden.

Der Kondensator bestand aus drei konzentrischen Zylindern 1, 2, 3 (Fig 2), die der aggressiven Chloroxyde wegen aus einer 10%igen Platin-Iridium-Legierung bestanden. Da VK auch gegen mechanische Erschütterungen unempfindlich sein mußte, wurde anstelle von reinem Platin die viel härtere Pt-Ir-Legierung verwendet. Der mittlere Zylinder 2 bildete die nicht geerdete Elektrode, er war kürzer als die Zylinder 1 und 3 gemacht, um durch beide nach außen gut abgeschirmt zu werden. Der mittlere Zylinder 2 war oben und unten an je 4 Stellen durch kleine Glasstäbchen an dem inneren Zylinder 3 angeschmolzen und auf diese Weise fixiert. Der äußere Zylinder 1 war an dem inneren Zylinder 3 oben und unten an je drei Stellen durch 1 mm starken Pt-Ir-Draht angeschweißt. Aeußerer und innerer Zylinder bildeten die geerdete Elektrode. Der Abstand der Zylinder betrug 0.5 mm und die Wandstärke 0.2 mm. Der ganze Kondensator befand sich in einem doppelwandigen Duranglasgefäß G. Um mit kleinen Flüssigkeitsmengen auszukommen, war das äußere Glasrohr nur wenig weiter als der äußere Platinzylinder, der durch kleine Einbuchtungen an verschiedenen Stellen des Glasrohres fixiert war. Die Zuführungen zu den Platinzylindern bestanden innerhalb des Glasgefäßes aus Platindrähten, die dicht unter den Durchschmelzstellen an Wolframdrähten angeschweißt waren. Die Zuführung zu den geerdeten Zylindern wurde in eine Duranglaskapillare eingeschmolzen, während die andere Zuführung in einem 20 mm weiten Rohr, das bis zum Spiegel der Thermostatenflüssigkeit reichte, nach oben geführt war. Sie war durch einen Kupfermantel abgeschirmt, wodurch die oben erwähnte Bedingung 4 verwirklicht wurde. Am oberen und unteren Ende des Kondensators waren zwei dünne Glasrohre R_1 und R_2 angeschmolzen, die zum Füllen und Entleeren dienten. Die schmale Form des Kondensators, dessen Volumen ca. 20 ccm betrug, ermöglichte einen schnellen Temperaturausgleich. Seine veränderliche Kapazität betrug 175 $\mu\mu$F , die der Zuleitungen 4,9 $\mu\mu$F. Zur

Berechnung der DK der Lösung war die Kenntnis des Temperaturkoeffizienten des VK erforderlich, der ungefähr 0.03 $\mu\mu$F für 10^0 betrug. Der Zusammenhang zwischen der Kapazität von VK und der DK der Lösung war in dem gegebenen Meßbereich ($\varepsilon = 2.31$ bis 2.23) ein linearer, zumal sich nur wenig Glas zwischen den Belegungen des Kondensators befand. Dies wurde auch experimentell festgestellt, s. unten. Der sorgfältig gereinigte Kondensator wurde nach jeder Messung vermittels eines trockenen, staubfreien Luftstromes nach dem Entleeren von der noch darin befindlichen Lösung befreit. VK war in einem Thermostaten festeingebaut, der sich neben dem Sender befand. Die Zuführungen von diesem zum VK befanden sich vor Störungen geschützt in geerdeten 60 mm weiten Aluminiumrohren.

Um die gewünschte Meßgenauigkeit zu erzielen, mußte der Thermostat eine beliebige Temperatur zwischen —20 und +30° C bis zu einer halben Stunde auf + 0.02°. innehalten. Die Abkühlung des Bades auf tiefe Temperatur erfolgte mit flüssiger Luft, die aus einer Vorratsflasche in ein im Thermostat befindliches Kupfergefäß gedrückt wurde, in dem sie verdampfte und aus dem sie durch ein vom Alkoholbad umspültes Rohr in die Atmosphäre entwich. Um nach erfolgter Abkühlung die Temperatur des Bades konstant zu halten, wurde ein mit flüssiger Luft gekühlter Stickstoffstrom durch das erwähnte Kupfergefäß geleitet, dessen Geschwindigkeit fein reguliert wurde. Als Thermostatenflüssigkeit diente Alkohol, der sich in einem Dewargefäß (12 cm Durchm., 30 cm hoch) befand und kräftig gerührt wurde. Zur Temperaturerhöhung im Thermostaten wurde ein Tauchsieder wegen seiner geringen Wärmekapazität bevorzugt. Bei Messungen oberhalb der Zimmertemperatur konnte der Heizstrom desselben fein geregelt werden.

Die Temperatur wurde mit einem Pt-Widerstands-Thermometer in der Wheatstone'schen Brücke gemessen, das mit einem von der PTR geeichten Quecksilber-Thermometer verglichen worden war. Diese Temperaturen stimmten bis auf wenige Hundertstel Grade mit denjenigen überein, die nach der Tabelle von Henning (22) berechnet wurden.

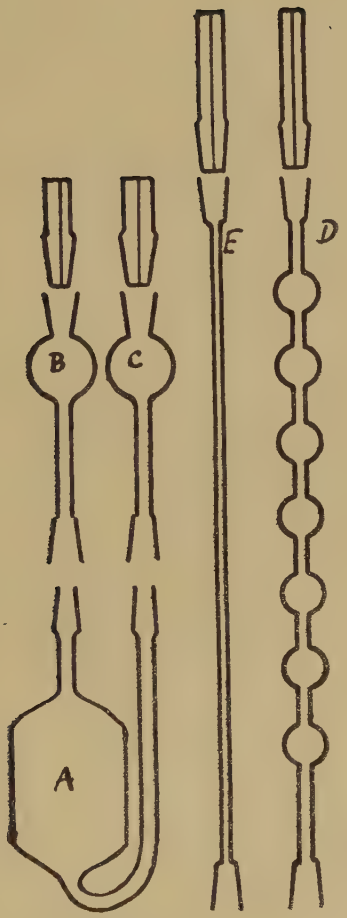

Fig. 3

2. Dichtebestimmung.

Die Dichten wurden mit einem Dilatometer aus Quarzglas bestimmt, das einen Inhalt von ca. 30 ccm hatte (Fig. 3). Zunächst wurde der Kolben A mit den beiden Aufsätzen B und C bei Zimmertemperatur mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, und das Dilatometer in dem Thermostaten auf die tiefste Meßtemperatur abgekühlt. Dann wurden die Aufsätze B und C durch den Kugelaufsatz D und den Kapillaraufsatz E ersetzt, und die Temperatur so eingestellt, daß das Niveau der Lösung zwischen zwei Kugeln des Aufsatzes D zu stehen kam. Die Kapillaren der Aufsätze waren mit aufgebrannter Millimeterteilung versehen und hatten einen Durchmesser von 0,5 bis 1 mm. Die Volumina des Kolbens A und der einzelnen Kugeln und der Kapillaren wurden durch Auswägen mit ausgekochtem, destilliertem Wasser bestimmt. Die Höhe der Flüssigkeit in den Kapillaren wurde durch einen Sichtstreifen des Dewars beobachtet. Da Tetrachlorkohlenstoff gebräuchliches Hahnfett löst, wurde zur Dichtung der Schliffe ein Fett benutzt, das durch Kochen von Stärke mit Glycerin und Eindampfen im Vakuum gewonnen wurde.

Um das Verdampfen der Lösung zu vermeiden, wurden die Aufsätze D und E mit Quarzschliff-Stopfen verschlossen, an denen sehr feine Kapillaren angebracht waren. Unter diesen Bedingungen verdampfte innerhalb einer Stunde nur noch $6 \cdot 10^{-4}$% des Inhalts, wenn das Dilatometer bis zur obersten Kugel gefüllt war. Der große Vorteil gegenüber den üblichen Pyknometern für tiefe Temperaturen (23), besteht darin, daß man mit einer einzigen Füllung und Wägung die Dichten bei mehreren Temperaturen bestimmen kann. Da, wie weiter unten gezeigt wird, der Fehler der Molekularpolarisation ungefähr in gleichem Maße von den Fehlern in der DK und der Dichte abhängt, mußte die Dichte auf mindestens ein Hundertstel Prozent genau bestimmt werden. Eine größere Genauigkeit ließ sich wegen der stets vorhandenen schwachen Zersetzung der Chloroxyde nicht erreichen.

Sobald die Senderfrequenz konstant geworden war, wurde bei leerem VK die akustische Schwebung auf Null kompensiert. Darauf wurde die zu untersuchende Lö-

sung eingefüllt und in der früher beschriebenen Weise die dabei auftretende Kapazitätsänderung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Gleichzeitig wurde an dem im Thermostat befindlichen Dilatometer die dazugehörigen Ablesungen vorgenommen.

III. Messungen.

1. Herstellung der Substanzen und Lösungen.

Da die Chloroxyde in Lösung bereits durch geringe Verunreinigungen zersetzt werden, wurde besondere Sorgfalt auf die Reinigung des Tetrachlorkohlenstoffs verwendet. Als Ausgangssubstanz diente ein größeres Quantum Tetrachlorkohlenstoff DApV schwefelfrei von Merck. Zur Entfernung organischer Verbindungen wurde er mehrere Tage lang mit konz. Schwefelsäure geschüttelt. Der in ihm enthaltene Schwefelkohlenstoff wurde mit Alkohol und Kaliumhydroxyd nach der Methode von Schmitz-Dumont (24) entfernt. Nachdem der Tetrachlorkohlenstoff 48 Stunden am Rückflußkühler über Quecksilber und 12 Stunden zur Trocknung über Phosphorpentoxyd gekocht worden war, wurde er in einer vollkommen aus Glas bestehenden, 80 cm hohen Destillierkolonne destilliert und in einer Schlifflasche aufgefangen. Der Siedepunkt ($Sdp._{760}$ = 76.73 bis 76.74° C) und die Dichte ($d\,\frac{25^0}{4^0}$ = 1.5844) der für die Lösungen verwendeten Fraktion stimmen mit den sehr sorgfältigen Messungen von J. Timmermans (25) ($Sdp._{760}$ = 76.75° C, $d\,\frac{25^9}{4^9}$ = 1.58444) innerhalb der Fehlergrenze überein.

Das zur Eichung von VK dienende Benzol (tiophenfrei p. a. von Kahlbaum) wurde über Natrium am Rückflußkühler gekocht und abdestilliert.

Chlordioxyd wurde durch Zutropfen von kalter konz. Schwefelsäure in ein mit Eis gekühltes Gemenge von 1 Teil Kaliumchlorat und 3 Teilen Seesand hergestellt (26). Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum bei tiefen Temperaturen erhält man eine 99.5 bis 100%ige Substanz, die in

einer durch ein Bodenstein-Glasventil verschlossenen Falle in flüssiger Luft aufbewahrt wurde.

Chlormonoxyd wurde durch Einwirkung eines Chlor-Luftgemisches auf gelbes gefälltes Quecksilberoxyd hergestellt (5). Das ausgefrorene Gemisch von Chlormonoxyd und Chlor wurde durch Abpumpen und durch mehrfache Destillation im Vakuum bei tiefen Temperaturen von Chlor befreit, sodaß das gewonnene Chlormonoxyd nur noch 1% Chlor enthielt. Es wurde ebenso wie das Chlordioxyd aufbewahrt. Der starken Lichtabsorption der beiden Chloroxyde wegen mußten sämtliche Reinigungsprozesse im Dunkeln vorgenommen werden.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte in einer mit weitem Schliff verschenen Flasche, in die der Tetrachlorkohlenstoff destilliert worden war. Durch den Schliff führten Rohre zu den mit Chlormonoxyd und Chlordioxyd gefüllten Fallen und zu dem Versuchskondensator. Durch vorsichtiges Erwärmen verdampfen die Gase und strömten solange durch den Tetrachlorkohlenstoff, bis die gewünschte Konzentration der Lösung erreicht war. Diese wurde darauf in den Versuchskondensator und das Dilatometer herübergedrückt, ohne dabei mit der Zimmerluft in Berührung zu kommen.

Die Konzentrationsbestimmung der Lösungen erfolgte nach dem üblichen Titrationsverfahren (27).

Da beim Ansaugen der Lösungen mit den gebräuchlichen Pipetten immer ein wenig des gelösten Gases verdampft, wurde die von Jakowkin angegebene Pipette (28) benutzt, bei der unter Verwendung eines Dreiweghahnes die weniger konzentrierten oberen Schichten in der Pipette zurückgehalten werden.

Die Fehler der Konzentrationsbestimmungen betrugen für die Chlormonoxyd- und auch für die Chlordioxyd-Lösungen 0.5%.

2. DK- und Dichte-Messungen.

Die Berechnung der Dielektrizitätskonstante ε aus der gemessenen Kapazitätsänderung ΔC des Versuchskondensators VK erfolgte nach der Beziehung:

$$\varepsilon - 1 = \frac{\Delta C}{C_0}$$

wobei C_0 die veränderliche Leerkapazität von VK bedeutet. Da sich zwischen den Belegungen von VK stellenweise festes Dielektrikum (Glas) befand, konnten nur relative DK-Messungen ausgeführt werden. Zur Eichung, d. h. zur Bestimmung von C_0, diente Benzol, dessen DK von L. Hartshorn und D. A. Oliver (29) sehr genau bestimmt worden ist ($\varepsilon_{20^0} = 2.2825 \pm 0.0005$). Da die Gleichung $\varepsilon - 1 = \frac{\Delta C}{C_0}$ nur bei einem linearen Zusammenhang zwischen der Kapazität von VK und der DK der Füllung gilt, mußte diese auch experimentell geprüft werden. Für die DK von Tetrachlorkohlenstoff bei 20° C wurde mit dieser Gleichung der Wert $\varepsilon = 2.236$ gefunden, während H. Müller (13) mit einem Kondensator ohne jegliches festes Dielektrikum zwischen den Belegungen genau denselben Wert erhielt.

Die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes wurde aus den gemessenen Werten für die DK und die Dichte nach der Methode von G. Hedestrand (14) berechnet. Setzt man in Gleichung 3 (S.2) für P_{12} und P_1 die Werte aus Gleichung 2 und 3a ein, so erhält man

$$P_2 = \frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2} \cdot \frac{M_2}{d_{12}} + \frac{f_1 M_1}{f_2} \left(\frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2} \cdot \frac{1}{d_{12}} - \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} \right)$$

Um die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung zu ermitteln, muß man die Gleichung 4 wie folgt umformen. Für sehr verdünnte Lösungen darf man folgenden linearen Zusammenhang annehmen

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + a f_2 \qquad (5)$$
$$d_{12} = d_1 + b f_2 \qquad (6)$$

worin a und b Konstanten sind. Setzt man die Gleichung 5 und 6 in Gleichung 4 ein, und bezeichnet

$\lim_{f_2=0} P_2 = {}_\infty P_2$ ($_\infty P_2$ = Polarisation bei unendlicher Verdünnung) $\lim_{f_2=0} \varepsilon_{12} = \varepsilon_1$, $\lim_{f_2=0} d_{12} = d_1$

wobei $\lim f_1 = 1$ ($f_1 + f_2 = 1$)

ist (Index 1 bezieht sich auf das Lösungsmittel), so bekommt man nach einiger Umformung

$$_\infty P_2 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} \left(M_2 - b \frac{M_1}{d_1} \right) + \frac{3 M_1 a}{d_1 (\varepsilon_1 + 2)^2}$$

$$= P_1 \left(\frac{M_2}{d_1} + \frac{3a}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_1 - 2} - \frac{b}{d_1} \right) \quad (7)$$

Die zur Ermittlung von P_2 erforderlichen Größen a und b werden graphisch ermittelt. Hierzu wird ε_{12} als Funktion von f_2 gezeichnet und die Neigung der Kurve im Punkte $f_2 = 0$ bestimmt. In gleicher Weise wird die Größe b ermittelt. Die Vorzüge dieses Verfahrens sind von G. Hedestrand (14) eingehend diskutiert worden.

In Tabelle 1, 2 und 3 befinden sich die für Tetrachlorkohlenstoff, Chlordioxyd und Chlormonoxyd gemessenen Werte. Die zu den in Tabelle 4 und 5 angeführten Temperaturen gehörigen Dichten und Dielektrizitätskonstanten wurden durch Interpolation zwischen den gemessenen Werten aus Tabelle 1, 2 und 3 bestimmt. Dies war erforderlich, um die Kurven für ε_{12} und d_{12} in Abhängigkeit von f_2 für verschiedene Temperaturen zeichnen zu können. Die Genauigkeit der DK- und Dichtemessungen betrug $\pm$ $^1/_{100}$%. Die bei fallender und steigender Temperatur gemessenen Dielektrizitätskonstanten für eine bestimmte Temperatur stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenze überein.

Tab. 1 CCl_4

t^0	ε_1	d_1
−18,3	2,3130	1,6679
− 8,1	2,2923	1,6483
2,6	2,2709	1,6277
13,8	2,2485	1,6061
23,7	2,2288	1,5869
32,8	2,2105	1,5694

Tab. 2 ClO_2

$f_2 \cdot 10^3$	0,887		2,40		4,01		7,39	
t^0	ε_{12}	t^0	ε_{12}	t^0	ε_{12}	t^0	ε_{12}
—18,2	2,3165	—17,2	2,3211	—19,1	2,3328	—18.2	2,3461
—7,55	2,2947	— 7,0	2,2999	— 8,9	2.3113	— 8,0	2,3235
2,7	2,2740	3,6	2,2782	1,8	2,2886	2,7	2,3002
14,0	2,2513	14,85	2.2550	13,0	2,2652	13,9	2,2760
23,4	2,2326	24,6	2,2354	22,7	2,2450	32,7	2,2361

Tab. 3 Cl_2O

$f_2 \cdot 10^3$	5,97			11,97			19,52			28,38			39,0		
t^0	ε_{12}	t^0	ε_{12}	d_{12}	t^0	ε_{12}	d_{12}	t^0	ε_{12}	t^0	ε_{12}	d_{12}	t^0	ε_{12}	d_{12}
—18,1	2,3162	—18,2	2,3200	1,6673	—19,0	2,3261	1.6687	—17,7	2,3288	—17,4	2,3356				
— 8,8	2,2968	— 8,0	2,2988	1,6477	— 8 8	2.3042	1,6490	— 8,6	2,3090	—10.4	2,3200				
2,4	2,2740	1,3	2,2796	1,6297	1.9	2.2816	1,6283	2,9	2,2846	0.5	2,2958				
13,2	2,2521	8.2	2,2653	1,6164	13.0	2,2588	1,6069	13,5	2,2620	9,1	2,2770				
23,9	2,2307	23.4	2,2342	1.5871	22.7	2,2387	1,5880	23,9	2,2400	23,7	2,2448				

Tab. 4 ClO_2

$f_2 \cdot 10^3$				0,887	2,40	4,01	7,39			
t^0	$(^1/T) \cdot 10^3$	ε_1	d_1	ε_{12}	ε_{12}	ε_{12}	ε_{12}	P_1	a	∞P_2
—18,0	3,919	2,3123	1,6674	2,3162	2,3230	2.3305	2,3457	28,078	4,53	79,8
— 8,0	3,771	2,2922	1,6481	2,2958	2,3022	2,3092	2,3235	28,100	4,24	76,8
3,0	3,621	2,2701	1,6269	2,2736	2,2796	2,2860	2,2996	28,123	3,99	74,2
14,0	3,482	2,2481	1,6057	2,2514	2,2570	2,2630	2,2758	28,147	3,74	71.8
24,0	3,365	2,2282	1,5863	2,2313	2,2367	2,2422	2,2545	28,169	3,54	69,8

$$d\,a = \pm 3{,}2 \cdot 10^{-2} \quad d\,b = \pm 2{,}7 \cdot 10^{-2} \quad \frac{d \infty P}{\infty P_2} = \pm 1{,}0 \cdot 10^{-2} \quad \frac{d\,\mu}{\mu} = \pm 5{,}0 \cdot 10^{-2}$$

$$A = 10{,}1 \qquad B = 17710 \qquad \mu = (1{,}69 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E}$$

Tab. 5 Cl_2O

$f_2 \cdot 10^3$	5,97	11,97		19,52		28,38	39,0			
t^0	ε_{12}	ε_{12}	d_{12}	ε_{12}	d_{12}	ε_{12}	ε_{12}	a	b	∞P_2
—18,0	2,3160	2,3196	1,6669	2,3239	1,6668	2,3294	2,3367	0,60	0.04	25.42
— 8,0	2,2952	2 2988	1,6477	2,3025	1,6475	2.3078	2,3146	0,53	0.04	24,56
3,0	2,2728	2,2761	1.6264	2,2796	1,6262	2,2843	2,2904	0,485	0.04	24.16
14,0	2,2505	2,2535	1,6052	2,2568	1,6050	2,2609	2,2662	0,445	0.04	23.72
24,0	2,2305	2,2330	1,5859	2,2360	1,5855	2.2399	2,2441	0,395	0.04	23.14

$$d\,a = \pm 2{,}0 \cdot 10^{-2} \quad d\,b = \pm 1{,}2 \cdot 10^{-2} \quad \frac{d \infty P_2}{\infty P_2} = \pm 1{,}4 \cdot 10^{-2} \quad \frac{d\,\mu}{\mu} = \pm 10{,}6 \cdot 10^{-2}$$

$$A = 10.7 \qquad B = 3716 \qquad \mu = (0.78 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

Während sich die Dichten der Chlordioxyd-Lösungen von der des reinen Tetrachlorkohlenstoffs nicht unterscheiden ließen, war bei den Chlormonoxyd-Lösungen ein an der Grenze der Meßgenauigkeit liegender Unterschied festzustellen.

Durch die gegen $^1/T$ aufgetragenen Punkte für P_2 (s. Fig. 4) wurde nach einem graphischen Ausgleichsverfahren (30) die richtigste Gerade gelegt, aus deren Neigung das Dipolmoment bestimmt wurde.

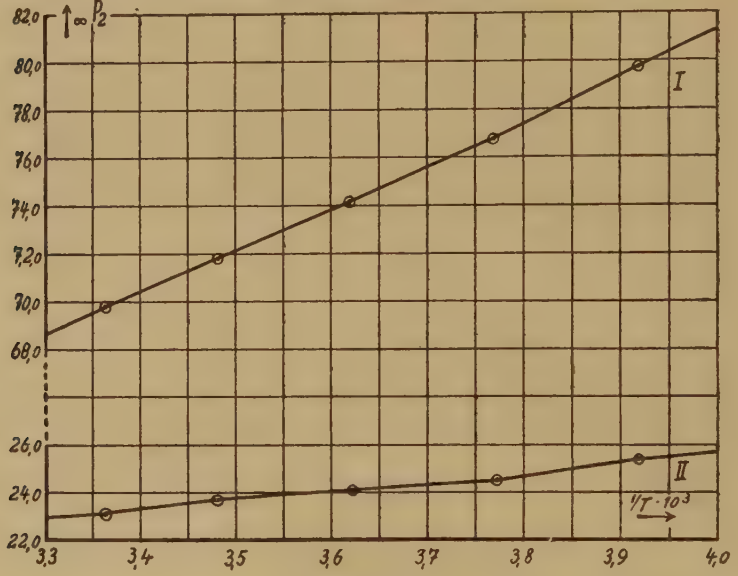

Fig. 4.
Molekularpolarisation ∞P_2 von ClO_2 (I) und Cl_2O (II) in Abhängigkeit von $^1/T$

IV. Fehlerdiskussion und Endergebnis.

Aus Gleichung 7 (S. 14) geht hervor, daß die Ungenauigkeit $\delta \infty P_2$, mit der die Molekularpolarisation ∞P_2 (ε_1, d_1, a, b, f_2 bekannt ist, von den Ungenauigkeiten der Größen $\varepsilon_1, d_1, a, b, f_2$ abhängt. Bildet man $\delta \infty P_2$ in Abhängigkeit von $\delta \varepsilon_1$ und δd_1 bei konstantem a, b und f_2, so

ergibt sie sich als von der Konzentration f_2 praktisch unabhängig. Durch einfache Rechnung läßt sich aus Gleichung 7 $\delta\infty P_2$ in Abhängigkeit von $\delta\alpha$ und δb berechnen.

$$\frac{\delta\infty P_2}{\infty P_2} = \frac{P_1}{\infty P_2}\left(\frac{3}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_1-2}\,\delta\alpha + \frac{1}{d^1}\delta b\right)$$

Man sieht, daß $\delta\infty P_2$ von $\delta\alpha$ und δb ungefähr in gleichem Maße abhängt, da die Faktoren bei $\delta\alpha$ und δb die gleiche Größenordnung besitzen. δa und δb wurden graphisch ermittelt. Da die DK und Dichte des reinen Lösungsmittels als absolut genau zu betrachten sind, können die Ungenauigkeiten $\delta\infty P_2$ hervorgerufen durch die Ungenauigkeit der Größen ε_1 und d_1 gegen $\delta\infty P_2$ in Abhängigkeit von $\delta\alpha$ und δb vernachlässigt werden. Bei einem Fehler von $\pm$ $^1/_{100}$% in ε_{12} und d_{12} und 0.5% in f_2 ergeben sich die unter den Tabellen 4 und 5 angegebenen maximalen Fehler.

Für die Momente der Chloroxyde ergeben sich die folgenden Worte:

$$\mu ClO_2 = (1{,}69 \pm 0{,}09).10^{-18}\ \text{el. st. E.}$$
$$\mu ClO_2 = (0{,}78 \pm 0{,}08).\ 10^{-18}\ \text{el. st. E.}$$

Die angegebenen Werte für die Dipolmomente zeigen eindeutig, daß die Moleküle unsymmetrisch gebaut, also gewinkelt sind.

In den Arbeiten von C. R. Bailey und A. B. D. Cassie (31, 32) über die Ultrarotabsorption dieser Oxyde wird angegeben, daß das Chlordioxyd wahrscheinlich stumpfwinklich ist (der Winkel beim Chloratom 120 bis 140°) bei einem Cl — O Abstand von 2.4 A und einem O — O Abstand von 4.2 A. Die Analyse läßt jedoch auch einen spitzen Winkel zu, dann folgt für den Cl — O Abstand 1.4 A und für den O — O Abstand 1.4 A.

Das Chlormonoxyd soll einen Winkel von etwas über 90° beim O-Atom haben, einen Cl — O Abstand von 1.6 A und einen Cl — Cl Abstand von 2.5 A.

Absolut zuverlässig scheinen diese Angaben nicht zu sein, denn L. O. Brockway (33), der das ClO_2 mit Hilfe der Elektronenbeugungsmethode untersucht hat, findet für

den Cl — O Abstand einen Wert von 1.57 + 0.03 A. Der Winkel kann von ihm nicht genau angegeben werden, doch soll er stumpf sein. Die Daten von Brockway stimmen also nicht mit denen von Bailey und Cassie überein.

Es scheint aber, daß der Winkel beim ClO_2 von etwa 120° der wahrscheinlichste ist.

Selbst wenn man das Trägheitsmomont oder die verschiedenen Atomabstände als gegeben ansieht, so läßt sich aus dem Dipolmoment nicht genau der Winkel am Zentralatom berechnen. Die Chloroxyde sind keine Ionenmoleküle, und die Chlor- und Sauerstoff-Atome sind stark polarisiert.

Man kann jedoch voraussagen, daß das Chlormonoxyd trotz des kleineren Dipolmomentes nicht annähernd gestreckt ist, sondern dem Chlordioxyd durchaus ähnlich sein kann. Die Chlor-Atome sind sehr viel stärker polarisierbar als die Sauerstoff-Atome und hierdurch wird natürlich das Dipolmoment verkleinert.

Dem Chlormonoxyd wäre daher ein Winkel zuzuschreiben, der stumpf ist und beträchtlich von 180° abweicht. Das stimmt auch mit dem chemischen Verhalten des Chlormonoxyd am besten überein.

Literatur

1. C. N. Hinshelwood u. C. R. Prichard, J. Chem. Soc. 123. 2730. 1923.
2. C. N. Hinshelwood u. J. Hughes, J. Chem. Soc. 125. 1841. 1924.
3. H. J. Schumacher u. G. Stieger, Z. phys. Chem. B. 7. 363. 1930.
4. J. J. Beaver u. G. Stieger, Z. phys. Chem. B. 12. 93. 1931.
5. M. Bodenstein u. G. Kistiakowski, Z. phys. Chem. 116. 371. 1925.
6. W. Finkelnburg, H. J. Schumacher u. G. Stieger Z. phys. Chem. B. 15. 127. 1931.
7. W. Finkelnburg u. H. J. Schumacher, Bodenstein-Festband 104. 1931.
8. H. J. Schumacher u. C. V. Townend, Z. phys. Chem. B. 20. 375. 1933.
9. J. W. T. Spinks u. J. M. Porter, J. Am. Chem. Soc. 56. 264. 1934.
10. H. C. Urey u. H. Johnston, Phys. Rev. 38. 2131. 1931.
11. C. F. Goodeve u. J. I. Wallace, Trans. Far. Soc. 26. 254. 1930.
12. P. Debye, Polare Molekeln.
13. H. Müller, Phys. Z. 34. 689. 1933.
14. G. Hedestrand, Z. phys. Chem. B. 2. 428. 1929.
15. L. Pungs u. G. Preuner, Phys. Z. 20. 543. 1919.
16. E. Bretscher, Helv. Phys. Acta. 2. 257. 1929.
17. H. Müller u. H. Sack, Phys. Z. 31. 821. 1930.
18. W. Graffunder u. R. Weber, Ann. d. Phys. (5). 9. 887. 1931.
19. E. Bretscher, Phys. Z. 32, 765. 1931.
20. J. L. Snoek, Phys. Z. 35. 198. 1934.
21. C. P. Smyth u. S. O. Morgan, J. Am. Chem. Soc. 50. 1547. 1928.
22. F. Henning, Temperaturmessung.

23. H. Isnardi, Z. f. Phys. 9. 153. 1922.
24. E. Schmitz-Dumont, Chem. Z. 21. 511. 1897.
25. J. Timmermans u. F. Martin, Jour. d. chim. phys. 23. 733. 1926. Traveaux du Bureau International d'étalons physico — chimiques.
26. M. Bodenstein, P. Harteck u. E. Padelt, Z. anorg. Chem. 147. 235. 1925.
27. J. W. T. Spinks, J. Am. Chem. Soc. 53. 3015. 1931.
28. A. A. Jakowkin, Z. phys. Chem. 29. 626. 1899.
29. L. Hartshorn u. D. A. Oliver, Proc. Roy. Soc. A. 123. 664. 1929.
30. Handb. d. Phys. v. H. Geiger u. K. Scheel III. 578. 1928.
31. C. R. Bailey u. A. B. D. Cassie, Proc. Roy. Soc. A. 137. 622. 1932.
32. C. R. Bailey u. A. B. D. Cassie, Proc. Roy. Soc. A. 142. 129. 1933.
33. L. O. Brockway, Proc. Nat. Acad. Sci. 19. 303. 1933.

Vorstehende Arbeit wurde in der Zeit von Sommersemester 1931 bis Wintersemester 1933 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein bin ich für die gütige Ueberlassung der Institutsmittel zu bestem Dank verpflichtet.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. J. Schumacher, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich an dieser Stelle für sein unermüdliches Interesse und die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden ließ meinen besten Dank aussprechen.

Lebenslauf

Am 26. Februar 1906 wurde ich, Dietrich Sundhoff, als Sohn des Landwirts Eduard Sundhoff in Dortmund-Wambel geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Von Ostern 1916 besuchte ich das Hindenburg-Realgymnasium zu Dortmund, das ich 1925 mit dem Reifezeugnis verließ. Von Sommersemester 1925 bis Sommersemester 1930 studierte ich Chemie an der Universität Bonn, wo ich Wintersemester 1928 das 1. Chemische Verbandsexamen ablegte. Von Wintersemester 1930/31 studierte ich an der Universität Berlin. Hier legte ich Anfang Sommersemester 1931 das 2. Chemische Verbandsexamen ab.

Im Verlauf meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Prof. Pfeiffer, Dilthey, Reinboldt, Konen, Bodenstein, Schlenk, Leuchs und Köhler.